

DERWENT-ACC-NO: 1980-47382C

DERWENT-WEEK: 198027

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Amorphous silicon solar cell
- comprising N=type, I-type
and P=type amorphous silicon
layers formed on metal
substrate

PRIORITY-DATA: 1978JP-0142537 (November 17, 1978)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PAGES | PUB-DATE |
|---------------|-------|--------------|
| LANGUAGE | | MAIN-IPC |
| JP 55068681 A | | May 23, 1980 |
| N/A | 000 | N/A |

INT-CL (IPC): H01L031/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55068681A

BASIC-ABSTRACT:

An n-type amorphous Si layer, an i-type amorphous Si layer and a p-type amorphous Si layer of 50 is approx. 150 angstroms thickness are formed on a metal substrate. An electrically conductive transparent layer is formed on the p-type amorphous Si layer. Deterioration, interface reaction and mutual diffusion of the transparent electrode are prevented.

An n-type amorphous Si layer of 500 angstroms thickness is formed on a stainless steel substrate of 0.8 mm thickness. An i-type amorphous layer of 3000 angstroms thickness is formed on the n-type amorphous Si layer. A p-type amorphous Si layer of 100 is approx. 300 angstroms thickness is formed on the i-type amorphous layer. A transparent electrically conductive film of 1000 angstroms thickness is formed on the p-type amorphous Si layer. A Ag contact is formed on the transparent electrically conductive film. Solar rays are incident upon the amorphous silicon solar cell.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—68681

⑮ Int. Cl.³
H 01 L 31/04

識別記号

庁内整理番号
6655—5F

⑬ 公開 昭和55年(1980)5月23日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ アモルファスシリコン太陽電池及びその製造方法

神戸市生田区北野町2丁目16番26号

⑯ 特 願 昭53—142537

⑯ 発 明 者 新田佳照

⑰ 出 願 昭53(1978)11月17日

大阪市平野区長吉川辺2丁目5番20号

特許法第30条第1項適用 昭和53年5月19日
第374回応用電子物性分科会研究報告会において発表

⑯ 発 明 者 安達敏男

⑰ 発 明 者 浜川圭弘

豊中市大黒町1丁目13番1号

川西市南花屋敷3丁目17番4号

⑰ 出 願 人 浜川圭弘

川西市南花屋敷3丁目17番4号

⑰ 発 明 者 岡本博明

⑰ 代 理 人 弁理士 玉虫久五郎

明 細 書

1 発 明 の 名 称 アモルファスシリコン太陽電池及びその製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) 基板上に順次形成された n 型、 i 型及び p 型のアモルファスシリコン層と、該 p 型アモルファスシリコン層上に形成された透明導電層とを備えたアモルファスシリコン太陽電池であつて、前記 p 型アモルファスシリコン層の厚みが 50\AA 乃至 150\AA であることを特徴とするアモルファスシリコン太陽電池。
- (2) 前記基板が金属であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアモルファスシリコン太陽電池。
- (3) 水素ガスで希釈したシランガス又は前記ガスにドーパントを添加したガス中でグロー放電を行うことによつて基板上に順次 n 型、 i 型、 p 型のアモルファスシリコン層を堆積し、該 p 型アモルファスシリコン層上に透明電極

(1)

を形成したことを特徴とするアモルファスシリコン太陽電池の製造方法。

- (4) 前記 p 型層の厚みが 50\AA 乃至 150\AA に制御されることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載のアモルファスシリコン太陽電池の製造方法。
- (5) 前記基板が金属であることを特徴とする特許請求の範囲第3項又は第4項記載のアモルファスシリコン太陽電池の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はアモルファスシリコン太陽電池及びその製造方法に関する。

アモルファスシリコン($a\text{-Si}$)を用いて太陽電池を作ろうとする試みは比較的新しいものである。これは、 $a\text{-Si}$ の禁止帯中に多数の局在準位が存在するため、価電子制御などによる電気伝導度の制御はおろか p 、 n の伝導型の制御すら不可能とされてきたからである。しかし、約5年前に英国の *Spear* らによつて、シラン(SiH_4)をグロー放電分解した $a\text{-Si}$ 膜は、置換形不純物のド

(2)

ーピングにより価電子制御が可能であることが実験的に確かめられ、以来この方法は、代替エネルギー源開発の要請に応える低コストの太陽電池製造方法として着目されるようになった。グロー放電による α -Si太陽電池に関してその後いくつかの公開がなされたが、これらの先行技術のうち、米国特許第4,064,521号明細書に開示されたものが主要なものである。

しかし、上記の先行技術によつても、 α -Si層中に依然としてかなりのダングリングボンドが形成され、これによる高密度の局在単位がドーピングによる電気伝導度の制御、とくに低い伝導度の範囲の制御を困難にするという欠点は充分には解決されていない。これは、上記先行技術が原料ガスとしてドーパントを含むシランをそのままあるいはアルゴンで希釈して使用しているためである。また上記先行技術は、ダングリングボンドの欠陥中にアルゴン等が捕獲されて深い単位(*deep level*)が形成されたり、温度上昇に伴つてボイドが形成されたりするという欠点をも伴うものである。

(3)

グボンドが実質的に除去された高性能な太陽電池を製造する方法を提供することにある。本発明の他の目的は、透明電極の劣化、界面反応、相互拡散が防止された高性能な太陽電池を製造する方法を提供することにある。本発明の目的の一つは、金層を基板とする安価にして取扱いの容易な α -Si太陽電池を供給することにある。

本発明の一つは、 p 型層厚みが $50 \sim 150 \text{ \AA}$ の範囲に最適化された高性能な太陽電池を提供するものである。本発明の他の一つは、従来用いられてきた原料ガスすなわちシラン又はドーパントを含むシランを水素ガスで希釈し、これを原料ガスとして使用することにより、 α -Si層内に混入する水素の量を増加させ、ダングリングボンドの影響を実質的に除去するものである。混入された水素はダングリングボンドを架橋構造によつて結合する。本発明の他の一つは、基板上に順次 n 型、 i 型、 p 型の α -Si層を堆積し、この p 型層上に透

(5)

さらに品質の安定性などからみてショットキー型に勝ると考えられる $p-i-n$ 型の構造に限つても、上記先行技術は、透明電極層上に順次 p 型、 i 型、 n 型の α -Si層及び電極層を堆積する方法によつて、 α -Si層を形成するたびに透明電極層が加熱されて、これと n 型層との界面で界面反応、相互拡散などが生じ、境界層の電気特性が劣化するだけでなく、加熱及びこれに伴う熱応力などによつて透明電極の透明度が低下するなどの欠点もある。また i 型層などに比較して高濃度の p 型層が先に形成されるため、引続く i 型層と n 型層形成時の温度上昇に伴つて p 型境界層で相互拡散が生じ、接合特性を劣化させるという欠点もある。また、太陽電池の特性を向上させるうえで、上記 p 型層の厚みをどのような範囲にすればよいかは、上記先行技術によつても不明である。

従つて本発明の一つの目的は、最適な p 型層厚みを具えた $p-i-n$ 型の α -Si太陽電池を提供することにある。本発明の他の目的は、ダングリン

(4)

明電極層を形成することにより、透明電極の劣化、界面反応、相互拡散を防止した α -Si太陽電池の製造方法を提供するものである。以下実施例について詳細に説明する。

第1図は、本発明の α -Si太陽電池の製造に使用する装置の概要を示すブロック図であり、1は反応容器、2は放電用陰(接地)電極、3は放電用陽電極、4は加熱回転台、5は基板、6は真空計へ繋がれる管、7は排気ガス口、8は原料ガス供給管、9は真空引きに繋がれる管、10, 11, 12はガスタンク、13, 14, 15は流量計、16はコールド・トラップ、20, 21, 22は開閉弁である。

この製造装置の動作は、まず、排気ガス口7に接続された排気ポンプを起動して反応容器1の内部を 10^{-6} Torr程度に減圧したのち、加熱回転台を動作させて、これに載置された基板5を加熱しつつ回転させる。加熱操作と相前後して開閉弁20と21を開放し、ガスタ

(6)

ンク 10 と 11 からそれぞれ SiH_4/H_2 混合ガスと PH_3/H_2 混合ガスを反応容器 1 に供給する。次に、放電用発電機 G を動作させて上記のガスに高周波電界を印加し、放電用陽電極 3 と陰電極 2 との間でグロー放電を生じさせる。このようにして、基板 5 の上に n 型 $\alpha\text{-Si}$ 層を堆積したのち放電を停止し、これと相前後して開閉弁 20 と 21 を閉鎖してガスの供給を停止し、反応容器内に残留する原料ガスを排気する。

次に、開閉弁 20 を開放してガスタンク 10 から SiH_4/H_2 混合ガスを反応容器に供給し、グロー放電を再開する。このようにして、 n 型層上に i 型 $\alpha\text{-Si}$ 層を堆積したのちグロー放電を停止し、これと相前後して開閉弁 20 を閉鎖して原料ガスの供給を停止し、残留する原料ガスを排気する。

更に、開閉弁 20 と 22 を開放してガスタンク 10 と 12 からそれぞれ SiH_4/H_2 混合ガスと $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ 混合ガスを反応容器 1 に供

(7)

これらの混合ガスの体積混合比は、 SiH_4/H_2 混合ガスに対して PH_3/H_2 混合ガス及び $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ 混合ガスの比がいずれも 0.1~1% のオーダーである。反応容器内の原料ガスの圧力を 1~5 Torr、放電用発電機 G の高周波出力を 100~500 W (4MHz)、ステンレス鋼基板温度を 250~300℃ としたとき、 p 型及び n 型 $\alpha\text{-Si}$ 層の成長速度は $0.4\sim 1 \text{ \AA/sec}$ 、 i 型 $\alpha\text{-Si}$ 層の成長速度は $0.8\sim 3 \text{ \AA/sec}$ であった。なお、原料ガスの流量は最高約 100 cc/min であった。 $\alpha\text{-Si}$ 層の層厚みは、堆積時間の調整などによつて任意の値に調整できるが、各層の厚みとして、 n 型層；200~500 \AA 、 i 型層；約 5000 \AA 、 p 型層；50~300 \AA 、透明導電層；約 1000 \AA の範囲の各種の試料を製作した。

第 2 図は本発明の $\alpha\text{-Si}$ 太陽電池の構造の一例を示す断面図であり、31 はステンレス鋼の基板、32, 33, 34 は同様に n 型、 i 型、 p 型の $\alpha\text{-Si}$ 層、35 は透明導電膜、36 は銀接点、37 は太陽光

(9)

給し、グロー放電を再開する。このようにして i 型層上に p 型 $\alpha\text{-Si}$ を堆積したのち、グロー放電を停止し、これと相前後して開閉弁 20 と 22 を閉鎖して原料ガスの供給を停止し、残留する原料ガスを排気する。

引続き、公知の電子ビーム蒸着法、RF スパッタリング法などにより、 p 型 $\alpha\text{-Si}$ 層上に錫インジウム酸化物等の透明導電層を形成する。ただし、第 1 図には、この装置を図示していない。上述の工程によつて、基板 5 上に順次 n 、 i 、 p 型の $\alpha\text{-Si}$ 層および透明導電層が堆積されて成る $p-i-n$ 型 $\alpha\text{-Si}$ 太陽電池が形成される。

次に本発明の製造方法の具体的一実施例について説明する。基板 5 として、厚み 0.8 mm、寸法 5 × 5 mm の表面を鏡面研磨したステンレス鋼を使用した。原料ガスの体積比は、 $\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 0.11$ 、 $\text{PH}_3/\text{H}_2 = 5 \times 10^{-4}$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2 = 5 \times 10^{-4}$ であり、更に

(8)

線を示す、このような構造において、受光面の面積は 0.25 cm^2 、ステンレス鋼基板の厚みは 0.8 mm、 n 層の厚みは 500 \AA 、 i 層の厚みは 3000 \AA 、 p 層の厚みは 100~300 \AA 、透明導電層の厚みは 1000 \AA である。

第 2 図に示す構造の太陽電池に 80 mW/cm^2 の太陽光を照射したときの特性を第 3 図に示す。横軸は端子間電圧 (volt)、縦軸は電流密度 (mA/cm^2)、パラメータは p 型層の厚みであり、曲線 A は 100 \AA 、曲線 B は 300 \AA の場合に対応する。A、B 両曲線上の P 点は、それぞれの曲線について最大出力の点を示している。曲線 A の場合、最大出力の点で、FF (Curve Fill Factor) は 0.51、変換効率は 4.5% である。曲線 B の場合、最大出力の点で、FF は 0.47、変換効率は 3.1% である。すなわち、 p 層厚み 100 \AA のものが、 p 層厚み 300 \AA のものに比べて高性能となつていることが明らかである。

第 4 図は、上記 A、B の試料について測定した波長対収集効率 (collection efficiency) の特性を

(10)

示す図である。同図から明らかなように、曲線 A (p 層厚み 100 Å) のものは広い波長の範囲にわたって良好な収集効率を示すのに対し、曲線 B (p 層厚み 300 Å) のものは全波長範囲にわたって収集効率が低く、特に短波長範囲の収集効率は極端に低い。すなわち、p 層厚み 100 Å のものが 300 Å のものに比べて高性能となっている。

他の実験結果も含めると、p 型層の厚みが厚くなるほど特性が劣化し、とくに 150 Å 以上では p 層による光吸収が多くなり、第 3 図、第 4 図の曲線 B で代表されるような、短絡電流の低下とキャリア収集効率の低下が顕著になることが判明した。これに対して、p 型層を薄くし過ぎると、特に 50 Å よりも薄くすると界面電位が低下し、開放光起電力の低下に伴う顕著な性能低下が認められた。

本発明の製造方法によつて製作された i 型層の電気伝導度は室温でほぼ $2 \times 10^{-8} \Omega/\text{cm}$ であり、電子の移動度を $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ と推定してキャリア密

(11)

同一にした試料を作製したが、これらの試料からは良好な特性が得られなかった。すなわち、透明電極上に順次 p 型、i 型、n 型の a-Si 層及び電極層を形成したが、このような試料では透明電極が劣化するばかりでなく良質な p 型層が得られず、太陽電池の変換効率はたかだか 2% の低い値にとどまった。

シラン又はドーパントを含むシランを水素ガスで希釈し、これを原料ガスとして使用する a-Si 太陽電池の製造方法は、上述した p-i-n 型のものに限らず、ショットキーバリア型のものにも適用しても有効である。また、金属基板としては上述した鉄系合金のほか、銅系合金又はアルミニウム系合金であつてもよい。

以上詳細に説明したように、本発明の a-Si 太陽電池は p 型層厚みが最適化されて高性能が発揮される。また、本発明の製造方法によれば、ダングリングボンドに付随する局在単位密度が減少し、収集効率の向上に有効な低ドーピングが可能となる。さらに、本発明の製造方法によれば、透明電極の

(13)

度を算定すると 10^{11} cm^{-3} という結果が得られる。このような低濃度のキャリア密度は従来の a-Si では得られなかった値であるが、これは、a-Si 層内に混入した水素がダングリングボンドを架橋構造によつて連結し、局在単位密度を著しく減少させたことによる。このようにダングリングボンドの影響を除くことにより p 型層のドーピング濃度を下げることが可能となり、前述したとおりの p 型層厚みの最適化と相まって収集効率、とくに短波長側での収集効率が大幅に改善された。すなわち、p 型層厚みを 100 Å に固定して、 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$ の体積混合比を 1% から 0.1% まで低下させて p 型層ドーピング量を低下させたところ、収集効率は 30~40% 向上した。

本発明の製造方法によつて製作された太陽電池の変換効率は、前述のとおり、p 型層厚み 100 Å のもので 4.5% であるが、この値は従来公表された 2.4% の値 (*IEEE Transactions ED-24* (1977) 第 449 頁参照) を大幅に上回るものである。また本発明者らは、a-Si 層形成の順序を先行技術と

(12)

劣化、界面反応、相互拡散が実質的に防止される。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の a-Si 太陽電池の製造に使用する装置の概要を示すブロック図、第 2 図は本発明の a-Si 太陽電池の構造の一例を示す断面図、第 3 図、第 4 図は、本発明の a-Si 太陽電池の特性の一例を示す曲線図である。

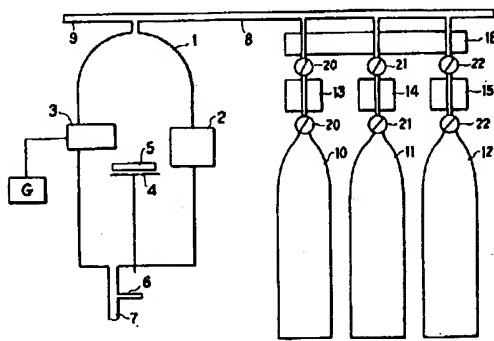
1 … 反応容器、2 … 放電用陰 (接地) 電極、3 … 放電用陽電極、4 … 加熱回転台、5 … 基板、6 … 真空計へ繋がれる管、7 … 排気ガス口、8 … 原料ガス供給管、9 … 真空引きに繋がれる管、10、11、12 … ガスタンク、13、14、15 … 流量計、16 … コールドトラップ、20、21、22 … 開閉弁、31 … ステンレス鋼の基板、32、33、34 … それぞれ同順に n 型、i 型、p 型の a-Si 層、35 … 透明導電膜、36 … 銀接触子、37 … 太陽光線

特許出願人 浜川圭弘

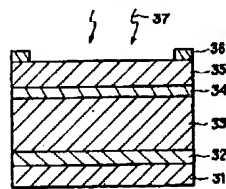
代理人 弁理士 玉森久五郎

(14)

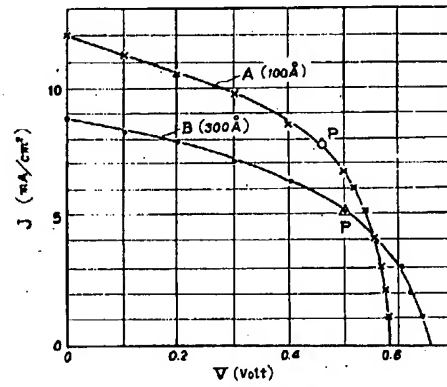
才 1 図



才 2 図



才 3 図



才 4 図

